

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-296818

(43)Date of publication of application : 10.11.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
H01M 4/88  
H01M 4/92  
H01M 8/02  
H01M 8/10

(21)Application number : 06-084797

(71)Applicant : JAPAN GORE TEX INC

(22)Date of filing : 22.04.1994

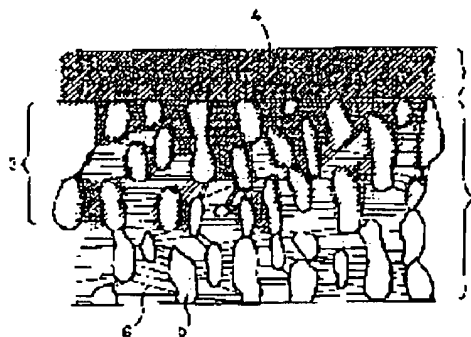
(72)Inventor : KATO HIROSHI

## (54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL ELECTRODE AND JOINT OF SAME WITH POLYMER SOLID ELECTROLYTE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To secure a sufficient three-phase interface reaction band three-dimensionally and to secure the amount of catalyst by providing first and second layers, and causing the catalyst carrier particles and the polymer solid electrolyte of the second layer to penetrate into some of the pores of the first layer.

**CONSTITUTION:** A first layer 1 consists of polytetrafluoroethylene (PTFE) and conductive particles. The PTFE is used in the form of a normal dispersion, and the conductive particles are either carbon black, i.e., carbon particles, graphite particles, activated carbon particles and the like, or platinum type metal particles or the like which are metal particles. A second layer 2 is formed when an ink-like colloidal solution consisting of at least catalyst carrier particles and polymer solid electrolyte components is applied to the layer 1, then dried and heated. The catalyst carrier particles and the polymer solid electrolyte 4 are made to penetrate into some of the pores of the layer 1 and thereby the end surfaces of the penetrating components 3 are corrugated (uneven), so that a good three-phase interface of the polymer solid electrolyte, the catalyst and reaction gas is formed between the uneven surfaces and the pores in the layer 1, and that a sufficient amount of catalyst can be secured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-296818

(43) 公開日 平成7年(1995)11月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86	M		
	4/88	K		
	4/92			
	8/02	E 9444-4K		
	8/10	9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-84797

(22) 出願日 平成6年(1994)4月22日

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社  
東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(72) 発明者 加藤 博

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ  
パンゴアテックス株式会社内

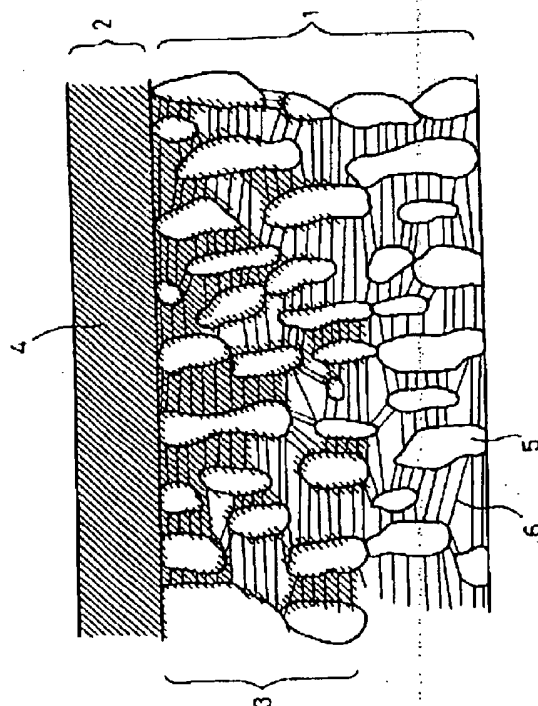
(74) 代理人 弁理士 石山 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質燃料電池用電極及びそれと高分子固体電解質との接合体

(57) 【要約】

【目的】 電解質/触媒/反応ガスの三相界面を三次元的に形成し、かつガス透過性その他の特性に優れた高分子固体電解質燃料電池用電極を提供する。

【構成】 導電性粒子とポリテトラフルオロエチレンとから成る第1の層と、第1の層上の触媒担持粒子（好ましくは白金担持カーボンブラック）と高分子固体電解質とから成る第2の層とから成り、第2の層の触媒担持粒子と高分子固体電解質が第1の層の厚み方向の少なくとも一部にまで貫入している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性粒子とポリテトラフルオロエチレンとから成る第1の層と、該第1の層上の触媒担持粒子と高分子固体電解質とから成る第2の層とから成り、該第2の層の触媒担持粒子と高分子固体電解質が第1の層の厚み方向の少なくとも一部にまで貫入していることを特徴とする高分子固体電解質燃料電池用電極。

【請求項2】 前記触媒担持粒子が白金担持カーボンブラック粉末である請求項1記載の電極。

【請求項3】 前記導電性粒子がカーボンブラック又は触媒粉末担持カーボンブラック粉末である請求項1又は2記載の電極。

【請求項4】 前記ポリテトラフルオロエチレンが、多数の微小結節とそれらの微小結節から延出して微小結節相互を三次元的に連結する多数の微小繊維とから成る肉質を成し、かつ、該微小結節中に前記導電性粒子を含有している請求項1、2又は3記載の電極。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の電極の前記第2の層の表面に更に高分子固体電解質のみから成る層を設けたことを特徴とする電極—高分子固体電解質接合体。

【請求項6】 高分子固体電解質のみから成る前記層の前記電極と反対側に対極を有することを特徴とする電極—高分子固体電解質接合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高分子固体電解質燃料電池用電極及びそれと高分子固体電解質との接合体に係る。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質燃料電池はその作動原理から、その出力密度を従来の電解液を使用した燃料電池（例えば磷酸型燃料電池）に比し4倍程度上げられる可能性が有り、また発電効率も高いことから、近年、小型移動用電源や分散配置用電源として注目されている。ところで、固体高分子電解質燃料電池の電気化学反応は、触媒、高分子固体電解質、反応ガスの三相界面反応であり、この三相界面をいかに多く形成させるかによりその発電特性は大きく左右される。またこの反応界面により多くの触媒を存在させることも、出力特性にとって重要である。

【0003】 従来この高分子固体電解質用のガス拡散電極として下記の方法が提案されている。

(1) PTFEと高分子固体電解質をバインダーとして触媒物質を高分子固体電解質膜上にホットプレスする事により電極を形成したもの。

(2) PTFEディスパージョンと触媒物質、あるいは、高分子固体電解質の溶液と触媒物質又はその前駆物質とを混合したペースト状あるいはインク状液を高分子固体電解質膜に塗布、乾燥、加熱して形成するか、ペー

スト状あるいはインク状液から溶媒を除去して膜状としこれを高分子固体電解質膜に転写、ホットプレスする。

【0004】 (3) 集電体状に触媒層を形成しこれを高分子固体電解質膜にホットプレスする。

(4) PTFEと触媒物質からシート状の電極を形成しこれを高分子固体電解質膜にホットプレスするか、高分子固体電解質溶液を表面に塗布した後、これをバインダーとして高分子固体電解質膜にホットプレスする。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の方法が提案されているが、しかしこれらの方法は反応界面が2次元的で十分な反応の場が確保されなかったり、全体親水性となり反応ガスの供給が確保できなかったり、触媒量が十分確保できなかったりするという問題があった。また、本出願人は特開平2-85387号公報にて、フッ素含有重合体バインダーと電気化学的機能性材料粉末とからなる連続多孔体の一表面から気孔内へ向ってイオン交換樹脂又はそれと金属との混合物を分布させたイオン交換樹脂含有シート状電極材料を開示したが、燃料電気用としては性能が十分でない。

【0006】 そこで、本発明はこれら問題点を解決し、上記三相界面反応帯を三次元的に十分確保し、また触媒量を確保した電極を提案するとともに、電極／高分子固体電解質接合体を提案するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、導電性粒子とポリテトラフルオロエチレンとから成る第1の層と、第1の層上の触媒担持粒子と高分子固体電解質とから成る第2の層とから成り、かつ第2の層の触媒担持粒子と高分子固体電解質が第1の層の厚み方向の少なくとも一部にまで貫入していることを特徴とする高分子固体電解質燃料電池用電極と、この電極の第2層の表面に更に高分子固体電解質のみから成る層を設けた電極—高分子固体電解質接合体と、この接合体の高分子固体電解質のみから成る層に対極も設けた電極—高分子固体電解質接合体が提供される。

【0008】 第1の層はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と導電性粒子とから成る。PTFEは通常ディスパージョンの形態で用いられる。導電性粒子としては、炭素系粒子であるカーボンブラック、黒鉛粒子、活性炭粒子等、あるいは金属粒子の白金系金属粒子、等が使用し得る。また繊維状の粒子、例えばカーボン繊維の微細繊維やグラファイトウィスカー等も含まれる。またこれらの混合物でも良い。また、前記粒子に触媒粉末を担持したものでも良い。好ましくはカーボンブラック単体又はカーボンブラックに白金系触媒を担持したものがあげられる。

【0009】 第1の層の製法としては、この導電性粒子を水に分散させた後、PTFEの水性分散液を加え、必要に応じてさらに造孔剤等を加えた後よく混合してペー

スト状とし、カーボンペーパーや金属メッシュ等の基体に塗布乾燥、加熱して水分、溶剤、造孔剤等を除去して作製してもよい。好ましくは、導電性粒子とPTFEの混合分散液から導電性粒子とPTFEを共凝集させ、ろ過乾燥して得た混合粒子に、石油エーテル、ソルベントナフサ等の表面張力の低い溶剤を液状潤滑剤として加え、ペースト押出、または圧延またはその両方の工程によりシート状とした後、液状潤滑剤を抽出または加熱により除去することにより、自己支持性を有するシート状の物を得る。

【0010】さらには液状潤滑剤の量、粘度等を調節するか、またはシート状とした後液状潤滑剤の存在下または除去後に延伸することにより、材料肉質が導電性粒子を含有した数多のPTFE樹脂による微小結節とそれらの各微小結節から延出して微小結節相互を三次元的に連結する導電性粒子を含まない数多のPTFE樹脂微細繊維とからなるシート状の物を得ることができる。この後者の製法については、特公昭63-19979号に詳細に開示されている。この様な膜はその空隙率が高くまた撥水性に富んでおり、さらにその空隙には後に述べるインク状溶液が浸入し易く、そのため上記微小結節と空隙部に浸入したインク状溶液から形成された高分子固体電解質又は触媒／高分子固体電解質混合体が微細に分布した形となり、いわゆる三次元反応帯が容易に形成されるため本発明には特に好ましい。

【0011】またこの製法では、シート状とした後液状潤滑剤の存在下に、他に用意した同様シートと合せて圧延することにより一体化成形することが可能であり、これにより、組成の異なる2層からなるシートや、孔径等の物性の異なる2層から成るシート、あるいは複数層から成るシート状物を得ることも可能である。このことは上記延伸等により得られるシートについても同様である。従って例えば一層目には導電性粒子を多量に含み、比較的に親水性が強く、空隙の大きな、後述のインク成分の浸入しやすい層とし、2層目は、PTFE分を多くし、撥水性の強い、孔径の小さい層を形成した複層構造とすることが可能である。さらに以上の様にして得たシート状物に必要に応じて機械的に多数の微細な穴をあけても良い。

【0012】また、当然、このシート状物をカーボンペーパーや金属メッシュ等の基体に接着しておいてもかまわない。この場合、PTFE、FEP、ETFE等のフッ素樹脂またはこれと導電性粉末との混合物をバインダーとしてホットプレスにより接着する等の手段により便宜行えば良い。PTFEと導電性粉末の混合比率は、5:95から70:30までの範囲で適宜選べる。PTFEがこれ以下では必要な強度、耐久性が得られなく、70%以上では十分な導電性が得られない。特に好ましい比率はPTFEが20%から50%の間である。

【0013】また自己支持性を有するシートとは、シー

ト自身の重さで破壊される事の無い様な、例えばシート的一端を保持して釣り下げて切れることの無い強度を有することであり、具体的には30g/mm<sup>2</sup>程度以上、好ましくは90g/mm<sup>2</sup>以上の強度を有する物である。この様な物ではその表面に塗布されるインク状溶液の造膜性が良好となり、また形成された皮膜に対する補強効果及び保護効果に優れたものとなる。この様なシートは、前記共凝集後、押出または圧延またはその両方を含む工程により容易に作製できる。このことは、延伸工程を加えて作成した物でも同様である。

【0014】なお、第1の層には第2の層の触媒担持粒子と高分子固体電解質が貫入するための空隙が必要であるが、上記の製法に従うと自然と形成される。これは①導電性粒子どうしのすき間が形成されるからであるが、②カーボン・ブラックの場合は特にストラクチャーと呼ばれる粒子の連なりをもっておりこのため空隙率はより高いものとなる。もちろん③延伸する場合上記の如く空隙率がより高い微細構造が形成される。好ましい空隙率は、40~90%であり、この範囲に調整するのがよい。第1の層の膜厚としては30~300μmがよい。30μm以下では必要な強度及びクッション性（集電体との電気的接触を良くする）が得られずまた3次元反応帯形成も不充分である。一方、300μm以上では電気伝導性に支障が出る、反応ガス供給性が悪くなる。

【0015】次に、第2の層は上記第1の層の上に、少なくとも触媒担持粒子と高分子固体電解質成分とからなる混合インク状溶液を塗布乾燥加熱することにより形成することができる。このインク状溶液成分は前記第1の層内の厚み方向に全面的に含浸するか、または塗布面に片寄って部分的に含浸することができる。混合インク状溶液の成分である触媒担持粒子としては白金族金属またはこの複数成分からなる触媒もしくはこれら金属に他の属の金属を合金化した触媒を、好ましくはカーボンブラック、グラファイト粉末、活性炭等の耐食性導電性基体に担持させた物等があげられる。

【0016】一方、高分子固体電解質成分としては、炭化水素系、フッ素系のイオン交換樹脂の溶液であれば良いが、耐食性、耐熱性の点でフッ素系の物が好ましい。この様な物としてパーフルオロスルホン酸樹脂がある。この樹脂は一般に溶剤溶液として例えばアルコール溶液として得られる。従って混合インク状溶液は、例えば、予め水またはアルコールに触媒担持粒子を分散させた後イオン交換樹脂溶液を加えてさらに超音波等により良く混合分散させて得られる。またこの中にさらにPTFE分散液を加えた混合液としても良く、また必要に応じて重炭酸アンモニウム、食塩等の造孔剤を混ぜても良い。

【0017】本発明では、高分子固体電解質のみからなる層と接触されるべき触媒含有層（第2の層）を、触媒を耐食性導電性基体に担持させた触媒担持粒子と高分子

固体電解質との混合層として形成する。これによって、この第2の層中の導電性が向上し、また高分子固体電解質及び触媒と反応ガスとの間で三相界面が良好に形成され易い利点がある。特に担体に担持した触媒は比較的粒径が大きいので、第2の層中に形成される空孔表面に触媒が露出し易く、従って三相界面が形成され易い。このように、第2の層はある程度の空孔を含むことが好ましい。第1の層の導電性粒子の場合と同様に触媒担持粒子間に空孔が形成されるため、触媒担体により空孔の大きさ、率ともに変化し、また、高分子固体電解質の量によっても変わる。従って空孔率を数値化するのには困難であるが40%以上あるのが好ましい。

【0018】また、第2の層2の形成に用いた触媒担持粒子と高分子固体電解質(4)は図1に示すように第1の層1の空孔中へ部分的に貫入することにより、その貫入3の先端面が波立つ(凹凸面)ので、その凹凸面と第1の層中の空孔との間において良好な三相界面を形成する効果を有する。なお、図1中、5は導電性粒子を含有するポリテトラフルオロエチレンからなる微小結節であり、6はポリテトラフルオロエチレンからなる微小繊維である。

【0019】第1の層中への触媒担持粒子と高分子固体電解質(4)の貫入深さは、限定されないが、特に常温使用の燃料電池では第1の層の疎水性を残すために、親水性である高分子固体電解質が第1の層の厚さ全部に貫入しないことが望ましい。これは、第2の層を形成する混合インク状溶液の粘度のほか、溶液中の触媒担持粒子の粒径などによって調整できる。しかし、一般的には貫入深さは少なくとも10μm以上貫入されているのが好ましい。

【0020】触媒担持粒子と高分子固体電解質との混合比率は、使用する触媒により適宜決めれば良いが、例えば30%白金担持カーボンブラック(Pt/C)の場合、Pt/C対高分子固体電解質の比率(重量比)は1対9から9対1程度となる。Pt/Cがこれ以下では触媒活性が足りず、またこれ以上では造膜性に支障がでる。第2の層の厚み(第1の層中への貫入部の厚みは考慮しない)は、必要とする触媒量によって適宜変えるが、一般には3μmから100μmの間となる。

【0021】こうして第1の層上に第2の層を形成して得られる複合膜は、高分子固体電解質燃料電池用電極材料として好適に使用できる。この電極材料を用いて高分子固体電解質燃料電池を構成するには、図2に示す如く、高分子固体電解質膜11をガス拡散性電極12、13で挟み、さらに必要に応じて集電体14、15で挟んで構成する。本発明の電極材料はこのガス拡散性電極12、13の少なくとも1方として使用するものである。図2中、21A、21Bは触媒担持粒子と高分子固体電解質からなる第2の層、22A、22Bは導電性粒子とポリテトラフルオロエチレンからなる第1の層、23

A、23Bは酸素供給溝4A及び水素供給溝4Bを有するセパレータ板、24A、24Bは酸素又は水素ガス供給溝である。

【0022】固体高分子電解質膜11としては、パーフルオロスルホン酸樹脂膜が好適に使用され、この様な膜は米国デュポン社、ダウケミカル社より発表されており、デュポン社のものは「ナフィオン」の商標で販売されており、ここでは特に「ナフィオン#117」が使用に適しているが、これにこだわるものではない。また膜厚も可及的に薄い方が電気抵抗の関係から好ましいが下限は機械的強度、耐久性により決定されるが、一般的には50μm。ただし本発明では電極シート自体の強度による補強、補護効果によりさらに薄くできるメリットがある。

【0023】ガス拡散性電極12、13としては両方とも本発明の電極材料を用いることが好ましいが、一方については公知の他のガス拡散性電極を用いてもよい。本発明によれば、この様な電池の作製を容易にするために、予め、本発明の上記電極材料の第2の層の表面にさらに高分子固体電解質のみからなる層を接合した電極—高分子固体電解質接合体、さらにはその接合体の高分子固体電解質のみからなる層の他の表面側にもう1つの電極を接合した電極—高分子固体電解質接合体を作製しておくことができる。

【0024】図2の集電体14、15としては金属メッシュ、金属エキスパンドメッシュ、金属不織布、金属セーの焼結板、カーボンペーパー、ポーラスカーボン板等が使用される。こうして構成された高分子固体電解質燃料電池では、図2を参照すると、ガス供給溝4AにO<sub>2</sub>を4BにH<sub>2</sub>を供給すると、電極12内でO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup> → 2H<sub>2</sub>O、電極13内で2H<sub>2</sub> → 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup>の反応が起り、4H<sup>+</sup>は高分子固体電解質膜11を通して13から12へ流れ、4e<sup>-</sup>は外部負荷を通ることにより電気エネルギーとなる。作動温度は60℃から100℃程度、好ましくは80℃程度となる。

【0025】なお、この発明になる、電極および電極/固体電解質一体成形品は、固体高分子電解質型燃料電池のほか、水電解装置や、オゾン発生器等にも使用可能である。

【0026】

【実施例】

実施例1

PTFEディスパージョンと白金25%担持カーボンブラックを水に分散させた分散液とを混合したのち凝集させて過乾燥し、これに溶剤ナフサを加え押出圧延工程乾燥工程を経て、PTFE30%、白金担持カーボンブラック70%で膜厚60μm、密度0.54g/cm<sup>3</sup>のシート1を用意した。

【0027】これとは別に白金50%担持カーボンブラックを超音波により水に分散させた後、パーフルオロス

ルフオン酸樹脂の溶液を加えてさらに分散させることにより、インク状の混合溶液A、を用意した。この溶液は、白金担持カーボンブラックが6に対しパーフルオロスルフオン酸樹脂4の割合の混合物を10%含む溶液であった。

【0028】次にシート1をバキューム台の上に置き背面よりバキュームをかけることにより台上に固定した後、スクリーン印刷法によりインク状混合溶液Aを塗布含浸させた後、風乾し、続いて120℃で24時間加熱する事によりシート電極を得た。このときの塗布層の厚みは20μmであった。

#### 【0029】実施例2

厚さ100μmのカーボンペーパーにPTFEディスバージョンを塗布加熱乾燥してPTFEを付着させた後、実施例1で使用したのと同じシート1に、板の先端に多数の針を持つ、剣山状の治具で、機械的に多数の微細な穴をあけた後、120℃でホットプレスした後340℃に加熱することにより接着した。

【0030】次に、やはり実施例1で使用したのと同じ混合溶液Aを刷毛でシート1の表面に塗布含浸させた後完全に乾燥させた。これを3回繰り返した後、さらにその表面にパーフルオロスルフオン酸樹脂のみの溶液を塗布、乾燥させる工程を5回繰り返して、表面にパーフルオロスルフオン酸樹脂の40μmの皮膜を形成させて、電極/膜一体成型品を得た。

#### 【0031】実施例3

白金担持カーボンブラックのかわりにアセチレンブラックを使用した他は、実施例1と同様にして、PTFE55%、アセチレンブラック45%から成る、圧延後の液状潤滑材（ソルベントナフサ）を含んだままの厚さ200μmのシートを用意した。また同様にして、PTFE25%、白金20%担持カーボンブラック75%からなる厚さ100μmのシートを用意した。次にこれらのシートを重ね合わせた後、さらに圧延することにより厚さ120μmとした後、液状潤滑材を除去して、2層構造一体シートを得た。

【0032】次にこのシートを150℃加熱下に1.5倍に延伸した後そのままステンレス製のドラムの表面に沿わせて、320℃に加熱することにより、寸法安定性を持たせた。このシートの膜厚は100μmであった。その後、実施例1と同様にバキューム台に固定し、やはり実施例1で使用したのと同じ混合溶液Aをスクリーン印刷法により塗布含浸して本発明の電極を得た。

【0033】さらに、この上にパーフルオロスルフオン酸樹脂溶液を塗布して電極/固体電解質膜一体成型品を得た。この一体成型品を二枚用意し、パーフルオロスルフオン酸樹脂面をつき合わせて重ねた後ロールを通して仮接着した後、荷重下に130℃で24時間加熱するこ

とにより一体化した後、図2の様にエキスパンドメッシュ及び集電体で挟み込むことにより、燃料電池を構成した。

【0034】この燃料電池に水素及び酸素を各極に供給したところ、1A/cm<sup>2</sup>で0.42Vの出力が得られた。

#### 【0035】比較例1

一方、比較のため、混合溶液Aを塗布せずに、直接パーフルオロスルフオン酸樹脂を塗布含浸した他は実施例3と同様にして、燃料電池を構成し、その出力を測定したところ1A/cm<sup>2</sup>の時の電圧は0.34Vであった。

【0036】比較例2（特開平2-85387号に相当）

混合溶液Aに替えて、パーフルオロスルフオン酸樹脂のアルコール溶液にクロロベンタアンミン白金の水溶液（白金濃度2mg/ml）を混合して得られたイオン交換樹脂濃度3重量%、白金濃度0.5重量%の溶液を使用した。これを実施例3で得られたシートに、同様にして塗布、含浸した後風乾し、続いて、150℃の温度で水素還元処理を施し、上記白金アンミン錯体を白金に還元して、シート電極を得た。以下、実施例3と同様にして燃料電池を構成し、その出力を測定したところ1A/cm<sup>2</sup>の時の電圧は0.38Vであった。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質燃料電池用電極又はそれと高分子固体電解質との接合体は、高分子固体電解質/触媒/反応ガスの三相界面の三次元的形成が可能であり、また触媒量も十分に有することができ、かつガス透過性、撥水性、膜強度等の諸特性も良好な電極である。

#### 【図面の簡単な説明】

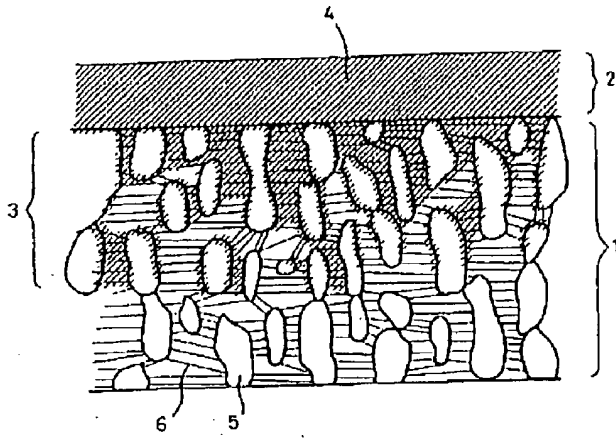
【図1】本発明の高分子固体電解質燃料電池用電極の模式断面である。

【図2】高分子固体電解質燃料電池の例を示す。

#### 【符号の説明】

- 1…第1の層
- 2…第2の層
- 3…触媒担持粒子と高分子固体電解質の貫入部分
- 4…触媒担持粒子と高分子固体電解質
- 5…PTFEの微小結節
- 6…PTFEの微小繊維
- 11…高分子固体電解質膜
- 12, 13…ガス透過性電極
- 14, 15…集電体
- 21A, 21B…第2の層
- 22A, 22B…第1の層
- 23A, 23B…セパレータ板
- 24A, 24B…酸素又は水素ガス供給溝

【図1】



【図2】

